

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/029309 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/10,
8/00, C08G 81/02, B01F 17/52, C23F 11/173, C09D
123/26, 5/08

[DE/DE]; Bauernwiesenstrasse 21, 67063 Ludwigshafen
(DE). SCHÜRMANN, Gregor [DE/DE]; Keplerstrasse
17, 68723 Schwetzingen (DE). NÖRENBERG, Ralf
[DE/DE]; Mainzer Strasse 28, 64572 Büttelborn (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10769

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Patent- und Rechtsan-
wälte, Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler,
Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2002 (25.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 47 650.7 27. September 2001 (27.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÜFFER, Stephan

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HYDROPHILIC EMULSIFIERS BASED ON POLYISOBUTYLENE

(54) Bezeichnung: HYDROPHILE EMULGATOREN AUF BASIS VON POLYISOBUTYLEN

(57) Abstract: The invention relates to amphiphilic compounds and mixtures thereof, methods for production and use thereof in oil-in-water emulsions. The compounds are made up of a lipophilic and a hydrophilic part. Both parts are linked together by means of a linker derived from succinic acid. The lipophilic part is formed from a polyisobutylene group with a number-average molecular weight M_n of 300 to 10000. The hydrophilic part is characterised in preferably having two polyethylene glycol chains which can be produced by reaction of OH, -N(H)- and/or -NH₂ with ethylene oxide. A globular non-linear structure for the hydrophilic part is thus achieved, such that the hydrophilic character of said compounds predominates and makes the same particularly suitable for oil-in-water emulsions. The invention further relates to preparations for the treatment of metal surfaces, in particular for corrosion protection, comprising at least one said compound, at least one solvent which can dissolve, disperse or emulsify said compound(s) and optionally further components. Furthermore, a method for treatment of metal surfaces by bringing the metal surface into contact with said preparation and coated metal surfaces are disclosed.

WO 03/029309 A2

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft amphiphile Verbindungen und deren Mischungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung in Öl-in-Wasser-Emulsionen. Die Verbindungen sind aus einem lipophilen und einem hydrophilen Teil aufgebaut. Beide Teile sind durch einen sich von Bernsteinsäure ableitenden Linker untereinander verknüpft. Der lipophile Teil wird von einer Polyisobutylengruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 gebildet. Der hydrophile Teil zeichnet sich bevorzugt dadurch aus, dass mindestens zwei Polyethylenglykolketten vorliegen, die durch Umsetzung von -OH, -N(H)- und/oder -NH₂ mit Ethylenoxid hergestellt werden können. Dadurch wird eine globuläre, nicht-lineare Struktur des hydrophilen Teils erzielt, so dass der hydrophile Charakter der erfindungsgemässen Verbindungen überwiegt und sich diese für Öl-in-Wasser-Emulsionen besonders gut eignen. Gegenstand der Erfindung sind zudem Zubereitungen zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere zum Korrosionsschutz, umfassend mindestens eine erfindungsgemässe Verbindung, mindestens ein Lösungsmittel, welches in der Lage ist, die erfindungsgemässe/n Verbindung/en zu lösen, zu dispergieren, zu suspendieren oder zu emulgieren, sowie gegebenenfalls weitere Komponenten. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen durch Kontaktieren der Metalloberflächen mit der erfindungsgemässen Zubereitung sowie beschichtete Metalloberflächen sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.



SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Hydrophile Emulgatoren auf Basis von Polyisobutylen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen auf Basis von Polyisobutylen sowie deren Mischungen, welche als Emulgatoren für Öl-in-Wasser-Emulsionen geeignet sind, Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sowie die Emulsionen selbst. Ferner betrifft die Erfindung Zubereitungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen, sowie deren Einsatz im Korrosionsschutz und Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. den erfindungsgemäßen Zubereitungen.

Aus dem Stand der Technik sind Verbindungen verschiedenen Typs mit Emulgiereigenschaften bekannt. Unter anderem werden Derivate des mit einer Polyisobutylenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrids in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Da deren lipophiler Charakter jedoch meist überwiegt, werden sie als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen, insbesondere für Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, und kaum für Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt.

Die prioritätsältere, nicht-vorveröffentlichte DE-A 100 03 105 beschreibt den Einsatz von alkoxylierten Polyisobutylenen als Emulgatoren in Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen. Diese alkoxylierten Polyisobutylen können durch die allgemeine Formel $R(-CH_2)_n(-O-A)_m-OH$ beschrieben werden. R ist dabei ein Polyisobutylen mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 300 bis 2300, vorzugsweise 500 bis 2000. A ist ein Alkylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die Zahl m ist eine Zahl von 1 bis 200, die so gewählt ist, dass das alkoxylierte Polyisobutylen 0,2 bis 1,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C_4 -Einheit, vorzugsweise 0,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C_4 -Einheit, enthält; n ist entweder 0 oder 1.

Aus der GB-A 2,157,744 sind Bohrflüssigkeiten bekannt, die sowohl Pfropf- oder Blockcopolymere von Polycarbonsäuren und Polyethylenglykol als auch Verbindungen enthalten, die aus einem mit einer Polyisobutylenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrid, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000, und Polyolen, Polyaminen, Hydroxycarbonsäuren oder Aminoalkoholen hergestellt werden.

Die US 4,708,753 offenbart Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, die als Emulgatoren unter anderem Mono- oder Diaminsalze von Bernsteinsäure oder Monoaminsalze von Bernsteinsäurehalbestern oder Bernsteinsäurehalbamiden enthalten. Diese Halbestern oder Halbamide entstehen durch Umsetzung von Alkanolaminen, Polyaminen, Oligoalkoholen oder Polyolen mit Bernsteinsäureanhydriden, die mit C_{20} - C_{500} -Kohlenwasserstoffresten wie Polyiso-

butylenylgruppen substituiert sind. In den Beispielen werden nur die Salze von Bernsteinsäuren, deren Halbestern und Halbamiden beschrieben, die eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 950 bzw. 1700 tragen.

- w/o
- 5 Die WO 00/15740 offenbart Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, die als Emulgatoren zwei über einen Linker wie Alkanolamin, Polyamin oder Polyol verknüpfte Bernsteinsäurederivate enthalten, die mit Kohlenwasserstoffresten wie Polyisobutylenylgruppen substituiert sind, wobei in einem Ausführungsbeispiel das eine Bernsteinsäurederivat eine Polyisobutylenylgruppe mit 8 bis 25 C-Atomen und das andere Bernsteinsäurederivat eine Polyisobutylenylgruppe mit 50 bis 400 C-Atomen enthält.

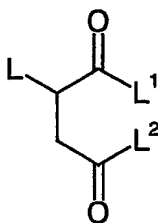
- 15 Die EP-A 0 156 572 beschreibt die Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen (zur Herstellung von Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen) auf der Basis von mit Polyisobutylenylgruppen substituierten Bernsteinsäurederivaten, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000. Diese Bernsteinsäurederivate werden beispielsweise mit Aminosäuren, Hydroxysäuren, Polyolen, Polyaminen und Alkanolaminen umgesetzt und anschließend mit Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure zur Reaktion gebracht, um anionischen Gruppen einzuführen. Als anionische Gruppen werden neben Phosphat-, Sulfat- und Sulfonat-Gruppen auch Phosphonat- und Carboxymethylgruppen erwähnt. Acidische anionische Gruppen können durch Umsetzung mit NH_3 , Aminen oder Alkanolaminen neutralisiert werden.

- 25 Die vorstehend genannten, aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen sind meist nicht oder nur schlecht als Emulgatoren für Öl-in-Wasser-Emulsionen geeignet. Sie weisen darüber hinaus hinsichtlich Herstellung und/oder Produkteigenschaften verschiedene Nachteile auf. Bei einigen Verbindungen fallen bei der Synthese in unterschiedlicher Ausbeute Nebenprodukte an, die – wenn sie nicht entfernt werden – die Einstellung einer gleichbleibenden Viskosität des Emulgators erschweren können. Nachteile können sich auch bei der Herstellung von Emulsionen ergeben; häufig weisen die Emulsionen nur eine ungenügende Stabilität auf, so dass bei der Lagerung eine Phasentrennung auftritt. Die verwendeten Emulgatoren müssen deshalb in hohen Konzentrationen eingesetzt werden, um die Ausbildung einer stabilen Emulsion zu ermöglichen.

- 35 Daher besteht ein Bedarf an Verbindungen, die als Emulgatoren in Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt werden können und die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Verbindungen bereitzustellen, welche als Emulgatoren in Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt werden können.

Die obige Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I)

5

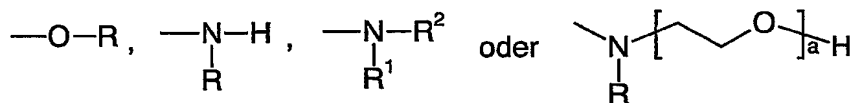
wobei $-L$ für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

10

$-L^1$ und $-L^2$ unabhängig voneinander für $-A^1$, $-A^2$, $-NH_2$ oder für $-OM^+$ stehen, wobei einer der beiden $-A^1$ ist, oder

$-L^1$ und $-L^2$ zusammen >N-R sind,

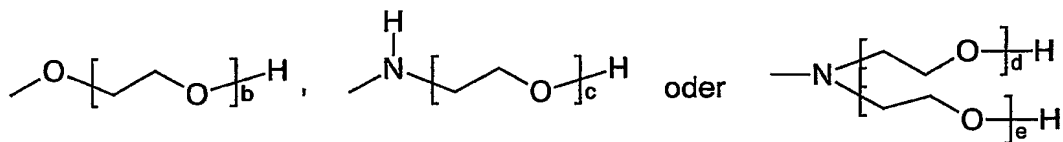
$-A^1$ die Bedeutung von



15

hat,

$-A^2$ die Bedeutung von

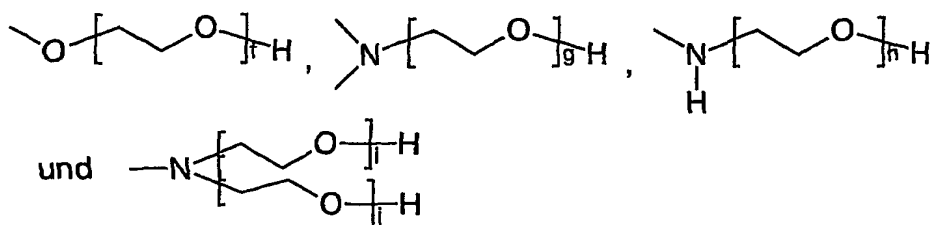


20 hat,

M^+ für H^+ , ein Alkalimetallkation, 0,5 Erdalkalimetallkationen, weitere Metallkationen oder NH_4^+ steht, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können,

25

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_3 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest oder für einen cyclischen oder heterocyclischen gesättigten C_4 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe



in der C₃-C₁₂-Kohlenwasserstoffkette und

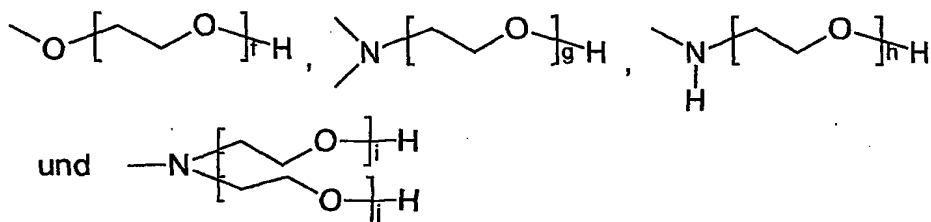
gegebenenfalls ein oder mehrere -OH, -NH₂, -NH₃⁺ und/oder -C(H)O in der C₃-C₁₂-Kohlenwasserstoffkette trägt und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte -O- und/oder -

5 N(H)- enthält,

wobei in den -N(H)-, -NH₂ bzw. -NH₃⁺ ein oder mehrere H durch C₁-C₄-Alkylreste ersetzt sein können,

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen gesättigten C₂-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest oder für einen verzweigten gesättigten C₃-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest stehen,

10 wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste zusammen mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe



15

in der C₂-C₁₂-Kohlenwasserstoffkette und gegebenenfalls ein oder mehrere -OH, -NH₂, -NH₃⁺ und/oder -C(H)O in der C₂-C₁₂-Kohlenwasserstoffkette tragen und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte -O- und/oder -N(H)- enthalten,

wobei in den -N(H), -NH₂ bzw. -NH₃⁺ ein oder mehrere H durch C₁-C₄-Alkylreste ersetzt

20 sein können, und

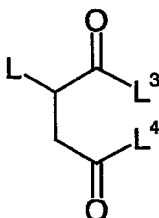
a, b, c, d, e, f, g, h, i und j in den einzelnen Bausteinen gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 50 sind.

25 Bei den weiteren Metallkationen kann es sich beispielsweise um Kationen der Metalle Zink, Zirkonium, Titan, Wolfram und Vanadium – in geeigneter Form – handeln. Konkrete Beispiele, die jedoch nicht limitierend sein sollen, sind Zn²⁺ und ZrO²⁺.

Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen $-L^1$ und $-L^2$ zusammen >N-R sind, liegen meist im Gemisch mit den entsprechenden offenkettigen Halbarniden vor – Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen einer der beiden Substituenten $-L^1$ und $-L^2$ $-OH$ und der andere $-N(H)R$ ist.

5

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

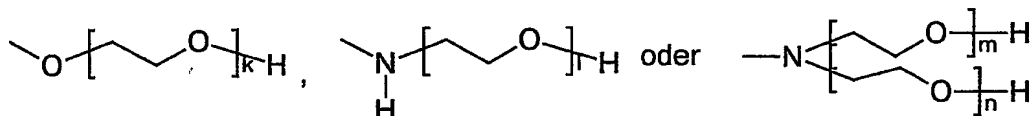


10

(II)

wobei $-L$ für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

15 $-L^3$ und $-L^4$ unabhängig voneinander



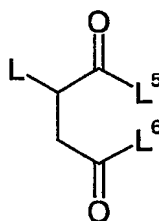
sind, und

20

k , l und die Summe aus m und n in den einzelnen Einheiten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 4 bis 50 sind.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel (V)

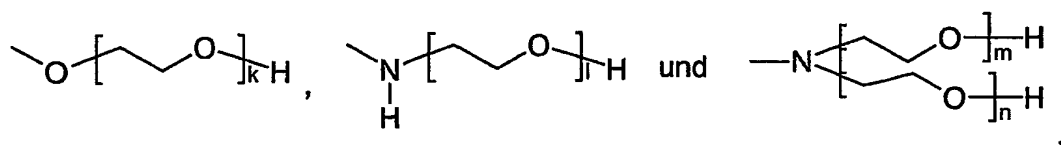
25



(V)

wobei $-L$ für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

- 5 $-L^5$ und $-L^6$ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-O^-M^+$,
 M^+ ,



- 10 wobei einer der beiden Reste $-L^5$ und $-L^6 = -O^-M^+$ ist,

wobei M^+ für H^+ , ein Alkalimetallkation, 0,5 Erdalkalimetallkationen, weitere Metallkationen oder NH_4^+ steht und in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können, und

15

k, l und die Summe aus m und n in den einzelnen Einheiten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 4 bis 50 sind.

- Bei den weiteren Metallkationen kann es sich beispielsweise um Kationen der Metalle
 20 Zink, Zirkonium, Titan, Wolfram und Vanadium – in geeigneter Form – handeln. Konkrete Beispiele, die jedoch nicht limitierend sein sollen, sind Zn^{2+} und ZrO^{2+} .

- Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) und (V) können sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander und miteinander eingesetzt werden, und zwar überall da,
 25 wo eine effiziente Herabsetzung der Oberflächenspannung und eine ausreichende chemische Beständigkeit gefordert ist. Gegenstand der Erfindung ist daher ihre Verwendung zur Herstellung von Emulsionen für die Metallverarbeitung (als Bestandteile von Schneidölen) und für die Emulsionspolymerisation, ihre Verwendung als Tenside anstelle von Fluortensiden in der Galvanochemie, ihre Verwendung zur Hydrophobierung von Metalloberflächen, ihre Verwendung als Schaumdämpfer und als Solubilisator für Öle in Wasch- und
 30 Reinigungsformulierungen bzw. zur Solubilisierung von Duftstoffen (Parfüms) und Pflegeölen für Kosmetikanwendungen (Haarpflegemittel wie Shampoo) etc. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) und/oder (V) können darüber hinaus bei der Gerbung bzw. Waschung und Entfettung von Leder an Stelle von Alkylphenolethoxylaten, insbesondere von Nonylphenolethoxylaten, eingesetzt werden, sowie als Be-
 35 netzungsmittel für Farben, Lacke und Klebstoffe auf wässriger Basis. Weiteres Einsatzge-

biet der erfindungsgemäßen Verbindungen ist die Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere zum Korrosionsschutz (siehe nachstehend).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind amphiphil, wobei der hydrophile Charakter überwiegt. Der lipophile Teil wird durch die Polyisobutylenylgruppe gebildet, die über den "Linker" Bernsteinsäure mit dem hydrophilen Teil verbunden ist. Dieser hydrophile Teil zeichnet sich dadurch aus, dass keine einzelne lineare Polyethylenglykolkette, sondern mehrere (mindestens zwei) Polyethylenglykolketten vorliegen. Dadurch wird eine globuläre, nicht-lineare Struktur des hydrophilen Teils bewirkt.

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind solche bevorzugt, in denen

i) der Anteil von $A^1 + A^2$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (I) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% beträgt, und/oder

ii) L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1200 (niedermolekulare Verbindungen), insbesondere von 300 bis 1000, besonders bevorzugt von 350 bis 950, ganz besonders bevorzugt von 350 bis 750, oder für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 10000 (hochmolekulare Verbindungen), insbesondere von 2000 bis 5500, besonders bevorzugt von 2200 bis 4500 steht, und/oder

iii) einer der beiden Substituenten $-L^1$ und $-L^2 - O^-M^+$ und der andere $-O-R$, $-N(H)R$ oder $-NR^1R^2$ ist und

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_4 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht,

der 3 bis 10 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ und $-N(H)[CH_2-CH_2-O]_hH$ und gegebenenfalls

ein oder mehrere $-OH$, $-NH_2$ und/oder $-C(H)O$ trägt und/oder

ein oder mehrere $-O-$ und/oder $-N(H)-$ enthält, und

f und h in den einzelnen Substituenten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 10 sind bzw.

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für zwei lineare oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffreste mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen stehen,

die zusammen insgesamt 3 bis 10 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe

$-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ und $-N(H)[CH_2-CH_2-O]_hH$ und gegebenenfalls

ein oder mehrere $-OH$, $-NH_2$ und/oder $-C(H)O$ tragen und/oder

ein oder mehrere $-O-$ und/oder $-N(H)-$ enthalten, und

5 f und h in den einzelnen Substituenten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 10 sind, **oder**

iii2) $-L^1$ und $-L^2$ zusammen >N-R sind, wobei

10 R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_4-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht, der 3 bis 10 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ und $-N(H)[CH_2-CH_2-O]_hH$ und gegebenenfalls

ein oder mehrere $-OH$, $-NH_2$ und/oder $-C(H)O$ trägt und/oder

ein oder mehrere $-O-$ und/oder $-N(H)-$ enthält, und

15 f und h in den einzelnen Substituenten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 10 sind.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

20 j) in denen einer der beiden Substituenten $-L^1$ und $-L^2 -O^-M^+$ und der andere $-O-R$ oder $-N(H)R$ ist, und

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_4-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht,

der 3 bis 10, insbesondere 3 bis 6, $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten und

25 gegebenenfalls ein oder mehrere $-OH$ und/oder $-C(H)O$ trägt,

wobei f in den einzelnen $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten gleich oder unterschiedlich und eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, **oder**

jj) in denen $-L^1$ und $-L^2$ zusammen >N-R sind, und

30 R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_4-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht,

der 3 bis 10, insbesondere 3 bis 6, $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten und

gegebenenfalls ein oder mehrere $-OH$ und/oder $-C(H)O$ trägt,

35 wobei f in den einzelnen $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten gleich oder unterschiedlich und eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und (V) sind die Verbindungen bevorzugt – insbesondere für die Verwendung im Korrosionsschutz – in denen

- mindestens einer der beiden Reste L^3 und L^4 bzw. L^5 und $L^6 \neq O^-M^+$ ist, also die Halbestern und Halbamide bzw. die Diester und Diamide, **und/oder**
- der Anteil von $L^3 + L^4$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (II) bzw. der Anteil $L^5 + L^6$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (V) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% beträgt, **und/oder**
- L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1200 (niedermolekulare Verbindungen), insbesondere von 300 bis 1000, besonders bevorzugt von 350 bis 950, ganz besonders bevorzugt von 350 bis 750, oder für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 10000 (hochmolekulare Verbindungen), insbesondere von 2000 bis 5500, besonders bevorzugt von 2200 bis 4500 steht.

Besonders bevorzugt sind die Halbestern und Halbamide, also die Verbindungen der allgemeinen Formel (V), wobei M^+ insbesondere H^+ oder NH_4^+ ist, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können.

Von den letztgenannten Halbestern und Halbamiden sind wiederum diejenigen bevorzugt, in denen einer der beiden Reste L^5 und L^6 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

25



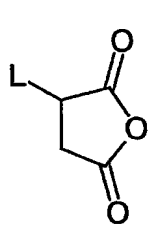
und/oder $M^+ = H^+$ oder NH_4^+ ist,

wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können. Von den letztgenannten Verbindungen sind besonders bevorzugt diejenigen, in denen $-L^5 = -O^-M^+$ ist, insbesondere mit $M^+ = H^+$ oder NH_4^+ , wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können.

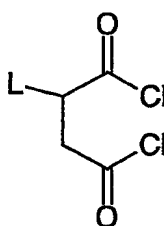
30

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die folgende Verfahrensschritte enthalten:

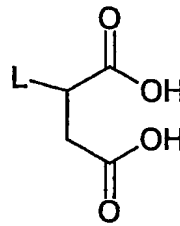
- a) Umsetzung von Polyisobutylen mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc),



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

- b) Umsetzung der durch Schritt a) erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc) mit einem polaren Reaktionspartner ausgewählt aus der Gruppe R^*OH , R^*NH_2 und $R^{1*}R^{2*}NH$ und
- c) Umsetzung der durch Schritt b) erhaltenen Reaktionsprodukte mit Ethylenoxid, sowie
- d) gegebenenfalls Hydrolyse von vorhandenen $-COCl$ zu $-CO_2H$,
- e) gegebenenfalls Überführung von vorhandenen $-CO_2H$ und/oder $-COCl$ mit NH_3 , Aminen oder ((Erd)Alkali)Metallsalzen in die entsprechenden Salze,
- wobei R^* für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_3 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest oder für einen cyclischen oder heterocyclischen gesättigten C_4 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$ enthält und gegebenenfalls ein oder mehrere $-NH_3^+$ und/oder $-C(H)O$ trägt und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte $-O-$ enthält,

R^{1*} und R^{2*} unabhängig voneinander für einen linearen gesättigten C_2 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest oder für einen verzweigten gesättigten C_3 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest stehen, wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste zusammen mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$ enthalten und gegebenenfalls ein oder mehrere $-NH_3^+$ und/oder $-C(H)O$ tragen und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte $-O-$ enthalten,

wobei in den $-N(H)-$, $-NH_2$ und/oder $-NH_3^+$ zwar ein oder mehrere H durch C_1-C_4 -Alkylreste ersetzt sein können, aber immer noch mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$ als solche vorliegen müssen.

- 5 Die Umsetzung von Polyisobutylen mit Fumarsäure, Maleinsäure oder deren oben genannten Derivaten erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Beispielsweise erfolgt die Umsetzung analog zu den in den DE-A 195 19 042, DE-A 43 19 671 und DE-A 43 19 672 beschriebenen Verfahren zur Umsetzung von Polyisobutylenen mit Maleinsäureanhydrid. Die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid ist bevorzugt.

10

- Da bei der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid eine neue Doppelbindung entsteht, die ebenfalls mit Maleinsäureanhydrid reagieren kann, weisen die so erhältlichen mit einer Polyisobutylengruppe substituierten Bernsteinsäureanhydride im allgemeinen ein Verhältnis von 0,9 bis 1,5, bevorzugt von 0,9 bis 1,1, Bernsteinsäureanhydridgruppe pro Polyisobutylenkette auf. Besonders bevorzugt trägt jede Polyisobutylenkette nur eine Bernsteinsäureanhydridgruppe.

15

- Durch die Umsetzung der substituierten Bernsteinsäurederivate der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) bzw. (IIIc) mit einem polaren Reaktionspartner (Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens) werden – gegebenenfalls unter Öffnung des Lactonrings (Verbindung (IIIa)) – Bernsteinsäurehalbester oder -halbamide erhalten.

20

- Geeignete polare Reaktionspartner R^*OH , R^*NH_2 und R^1R^2NH sind Alkanolamine, Oligoamine, Polyamine, Oligoalkohole, Polyole sowie Monosaccharide, Disaccharide und Hydroxycarbonsäuren, die mindestens 3, bevorzugt 4 bis 11, besonders bevorzugt 4 bis 7, Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere $-NH_3^+$ und/oder $-C(H)O$ tragen und/oder nicht benachbarte $-O-$ enthalten. Hierbei können in den $-N(H)-$, $-NH_2$ und/oder $-NH_3^+$ ein oder mehrere H durch C_1-C_4 -Alkylreste ersetzt sein. Jedoch muss gewährleistet sein, dass immer noch mindestens 3 Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$ vorliegen, die mit Ethylenoxid oder dem Bernsteinsäureanhydrid reagieren können.

25

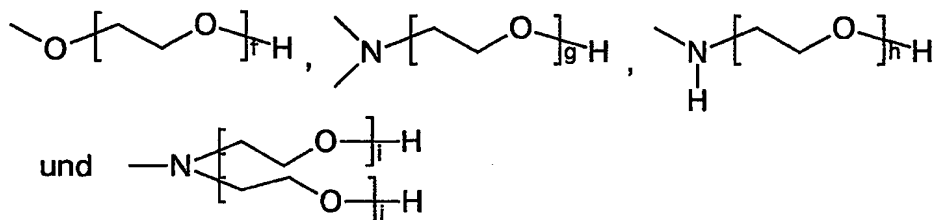
30

- Beim Einsatz von Alkanolaminen reagieren die Hydroxy- und/oder Aminogruppen, so dass im allgemeinen Gemische von Bernsteinsäurehalbestern und Bernsteinsäurehalbamiden erhalten werden.

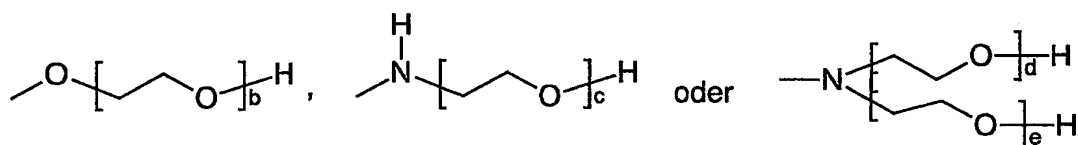
35

Das Umsetzungsverhältnis der substituierten Bernsteinsäurederivate (IIIa), (IIIb) bzw. (IIIc) zu den polaren Reaktionspartnern R^*OH , R^*NH_2 und R^1R^2NH beträgt im allgemeinen 1:(0,75 bis 2), bevorzugt 1:(0,8 bis 1,2), besonders bevorzugt 1:1.

Anschließend erfolgt eine Umsetzung der Reaktionsprodukte mit Ethylenoxid (Schritt c)), wodurch Polyethylenglykolketten aufgebaut werden. Hierbei werden die (in den angeknüpften polaren Reaktionspartnern) vorhandenen $-OH$, $-N(H)-$ und/oder $-NH_2$ zu



umgesetzt, wobei f, g, h, i und j in den einzelnen Bausteinen gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 50, bevorzugt von 1 bis 10, sind. Es können unter Umständen auch die vorhandenen CO_2H -Gruppen und/oder die gegebenenfalls vorhandenen Amidstickstoffe der substituierten Bernsteinsäurederivate mit Ethylenoxid reagieren – zu Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit $-A^2$ in der Bedeutung von



wobei b, c, d und e gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 50, bevorzugt von 1 bis 10, sind.

Die Menge an Ethylenoxid wird entsprechend der gewünschten Länge der Polyethylenglykolketten gewählt, und liegt im allgemeinen in einem Bereich von 5 bis 50 mol Ethylenoxid/kg Bernsteinsäurederivat. Im allgemeinen werden Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erhalten, die sich durch unterschiedlich lange Polyethylenglykolketten auszeichnen. Bevorzugt wird die Menge des Ethylenoxids so gewählt, dass der Anteil des hydrophilen Restes $A^1 + A^2$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (I) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, beträgt.

Wird Malein- oder Fumarsäuredichlorid als Ausgangsmaterial eingesetzt, so werden die nach den genannten Reaktionsschritten a) bis c) noch vorhandenen $-\text{COCl}$ gegebenenfalls zu $-\text{CO}_2\text{H}$ hydrolysiert (Schritt d)).

Die vorhandenen $-\text{COCl}$ können jedoch auch direkt, ebenso wie vorhandene $-\text{CO}_2\text{H}$ mit NH_3 , Aminen, Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder weiteren Metallsalzen zu den entsprechenden Salzen umgesetzt werden (Schritt e)).

5 Im allgemeinen werden in Schritt a) des Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000, bevorzugt von 300 bis 1200 bzw. von 2000 bis 10000, besonders bevorzugt von 300 bis 1000 bzw. von 2000 bis 5500, ganz besonders bevorzugt von 350 bis 950 bzw. von 2200 bis 4500, eingesetzt.

10

Von den Polyisobutylenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, die einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen haben. Darunter versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung einen Anteil an Vinylidengruppen von ≥ 70 Mol-%, bevorzugt von ≥ 80 Mol-%, besonders
15 bevorzugt von ≥ 85 Mol-%.

20

Besonders bevorzugt werden solche Polyisobutylen eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n in den oben genannten Bereichen, einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen und eine einheitliche Polymergerüststruktur haben. Darunter werden im Rahmen
20 der vorliegenden Erfindung Polyisobutylen verstanden, die zu mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus Isobutyleneneinheiten aufgebaut sind.

25

Ganz besonders bevorzugt sind Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen, einem hohen Gehalt an Vinylidengruppen und einheitlicher Gerüststruktur, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweisen. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten M_w/M_n aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w und zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n .

30

Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen, die im wesentlichen aus Isobutyleneneinheiten aufgebaut sind und einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen aufweisen, sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Glissopal® von der BASF AG Ludwigshafen erhältlich, wie Glissopal® 2300 mit einem M_n
35 von 2300, Glissopal® 1000 mit einem M_n von 1000 und Glissopal® V 33 mit einem M_n von 550.

Geeignete Alkanolamine, Oligoamine, Polyamine, Oligoalkohole und Polyole, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet werden können, sind beispielsweise in der WO 00/15740 beschrieben.

- 5 Beispiele für Alkanolamine sind Diethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, N-(2-Hydroxypropyl)-N'-(2-aminoethyl)piperazin, Tris-(hydroxymethyl)aminomethan, Glucamin, Glucosamin, N-(3-Aminopropyl)-4-(2-hydroxyethyl)piperidin, N-(2-Hydroxyethyl)-1,3-diaminopropan, 1,3-Diamino-2-hydroxypropan, N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, N-(2-Hydroxyethoxyethyl)ethylendiamin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, monohydroxypropyl-substituiertes Diethylentriamin, dihydroxypropyl-substituiertes Tetraethylenpentamin und N-(3-Hydroxybutyl)tetramethylendiamin.
- 10

- Es können auch die Salze der genannten Alkanolamine eingesetzt werden. In diesen Salzen können gegebenenfalls ein oder mehrere der an N-Atome gebundenen H-Atome durch C₁-C₄-Alkylgruppen ersetzt sein. Es muss jedoch gewährleistet sein, dass im Molekül – nach Reaktion mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc) – immer noch mindestens 2 Bausteine (–OH, –N(H)– oder –NH₂) vorliegen, die mit Ethylenoxid reagieren können.
- 15

- Geeignete Oligoamine sind lineare oder verzweigte C₃-C₁₂-Alkane, die mindestens drei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe –N(H)– und –NH₂ tragen. Beispiele sind Triethylentetramin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Hexaethylenheptamin.
- 20

- Beispiele für geeignete Polyamine sind Polyalkylenpolyamine wie Polymethylenpolyamine, Polyethylenpolyamine, Polypropylenpolyamine, Polybutylenpolyamine und Polypentylpolyamine; siehe auch "Ethylene Amines" in Kirk Othmer's "Encyclopedia of Chemical Technology", 2te Auflage, Band 7, S. 22-37, Interscience Publishers, New York 1965, die mindestens drei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe –N(H)– und –NH₂ aufweisen.
- 25
- 30

- Beispiele für geeignete Oligoalkohole und Polyole sind (Mono-, Di-)Pentaerythrit, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- und 2,3,4-Hexantriol, 1,2,3- und 1,2,4-Butantriol, 2,2,6,6-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexanol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Sorbit, Mannit und Inosit.
- 35

Prinzipiell sind alle Monosaccharide geeignet. Beispielfhaft seien die C₅- und C₆-Aldosen und Ketosen wie Glucose und Fructose erwähnt.

Bevorzugt ist die Umsetzung mit Alkanolaminen wie Diethanolamin, Triethanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Oligoalkoholen wie Sorbit und Pentaerythrit bzw. Monosacchariden wie Pentosen und Hexosen.

5

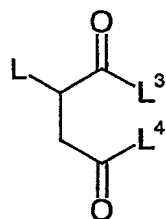
Geeignete Amine für die Salzbildung in Schritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine, die lineare C₁-C₄- oder verzweigte C₃-C₆-Alkylgruppen tragen. Diese Alkylgruppen können auch mit einer oder mehreren -OH substituiert sein. Beispiele sind Diethylamin, Diisopropylamin, Trimethylamin, Mono-, Di- und Triethanolamin und Tris(hydroxymethyl)aminomethan.

10

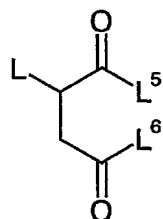
Geeignete Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze sind die Hydroxide und Oxide von Li, Na, K, Mg und Ca, sowie (komplexe) Salze von Zn, Zr, Ti, W und V. Bei Verwendung der Hydroxide arbeitet man mit stöchiometrischen Mengen, da sonst eine Hydrolyse der Bernsteinsäureester eintritt.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und (V), die folgende Verfahrensschritte enthalten:



(II)

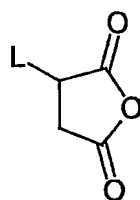


(V)

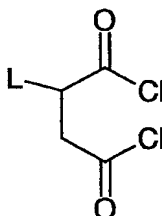
20

- α) Umsetzung von Polyisobutylen mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc),

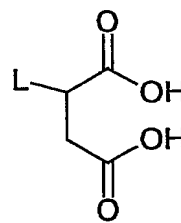
25



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

β) gegebenenfalls Umsetzung der Verbindungen (IIIa) und (IIIc) mit Ammoniak, Ethanolamin oder Diethanolamin,

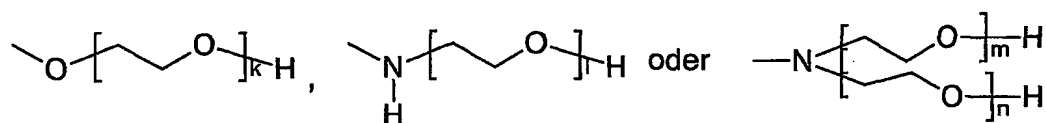
γ) Umsetzung der durch die Schritte α) und β) erhaltenen Verbindungen mit Ethylenoxid, Oligo- oder Polyethylenglykol,

δ) gegebenenfalls Hydrolyse von vorhandenen $-\text{COCl}$ zu $-\text{CO}_2\text{H}$,

ε) gegebenenfalls Überführung von vorhandenen $-\text{CO}_2\text{H}$ und/oder $-\text{COCl}$ mit NH_3 , Aminen oder ((Erd)Alkali)Metallsalzen in die entsprechenden Salze,

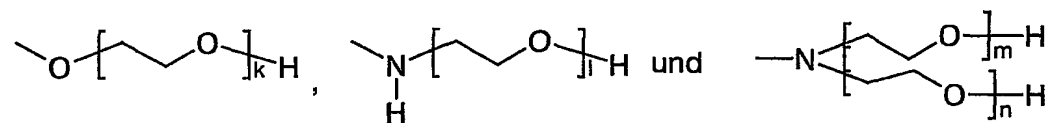
wobei $-\text{L}$ für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

$-\text{L}^3$ und $-\text{L}^4$ unabhängig voneinander



sind,

$-\text{L}^5$ und $-\text{L}^6$ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-\text{O}^- \text{M}^+$,



wobei einer der beiden Reste $-\text{L}^5$ und $-\text{L}^6 = -\text{O}^- \text{M}^+$ ist, und wobei M^+ für H^+ , ein Alkalimetallkation, 0,5 Erdalkalimetallkationen, weitere Metallkationen oder NH_4^+ steht und in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können, und

k , l und die Summe aus m und n in den einzelnen Einheiten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 4 bis 50 sind.

Die Durchführung der Schritte α) und γ) erfolgt analog zu den Schritten a) und c) des zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beschriebenen Verfahrens. Die Umsetzung mit Polyethylenglykol erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Verfahren.

Je nach der Menge des eingesetzten Polyethylenglykols enthält man eine Verbindung der Formel (II) oder (V). Das Oligo- oder Polyethylenglykol weist 4 bis 50 Ethylenglykol-Einheiten auf.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen und deren Mischungen sind in vielfältiger Weise anwendbar, z. B. als Solubilisator für Öle, als Schaumdämpfer, als Hydrophobiermittel (Metalle) und allgemein zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und deren Mischungen lassen sich zudem als chemisch inerte Tenside in der Galvanochemie einsetzen.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und deren Mischungen eignen sich als Emulgatoren für Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei denen die Öl-Phase von Paraffinen, Mineralölen, pflanzlichen Ölen, tierischen Ölen und Fetten und/oder Silikonölen gebildet wird.

- 15 Besonders vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und deren Mischungen als Emulgatoren für Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt, bei denen die Öl-Phase von Paraffinen, Mineralölen und pflanzlichen Ölen gebildet wird.

- 20 Generell ist eine Aufreinigung der erfindungsgemäßen Verbindungen und ihrer Zwischenprodukte nicht notwendig; lediglich beispielsweise bei Verwendung dieser Verbindungen als Emulgatoren für Öl-in-Wasser-Emulsionen im Kosmetik- oder pharmazeutischen Bereich kann gegebenenfalls eine Aufreinigung nötig sein.

- 25 Die Verwendung erfindungsgemäßer Verbindungen und deren Mischungen als Emulgatoren bei der Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen ist ebenso Gegenstand der Erfindung wie die Öl-in-Wasser-Emulsionen selbst. Erfindungsgemäße Öl-in-Wasser-Emulsionen enthalten im allgemeinen 60 bis 95 Gew.-% Wasser, 3 bis 35 Gew.-% Öl und 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung.

- 30 Die Öl-in-Wasser-Emulsionen nach der vorliegenden Erfindung können neben den oben erwähnten Bestandteilen noch weitere Komponenten aufweisen. Dies sind zum Beispiel weitere Emulgatoren wie Natriumlaurylsulfat, (quartäre) Ammoniumsalze wie Ammoniumnitrat, Alkylglykoside, Lecithine, Polyethylenglykolether und -ester, Sorbitan-oleate, -stearate und -ricinolate, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, sowie
- 35 Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, wie die Pluronic®-Typen der BASF AG Ludwigshafen. Bevorzugt werden als weitere Emulgatoren Sorbitanmonooleat, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, beispielsweise Octyl- und Nonylphenolethoxylate, verwendet.

Bevorzugt wird für die erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsionen eine Kombination aus einem oder mehreren der oben genannten weiteren Emulgatoren zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet.

5 Werden diese weiteren Emulgatoren eingesetzt, so geschieht dies in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Die Menge dieses weiteren Emulgators wird dabei so gewählt, dass die Gesamtmenge an Emulgator die für die erfindungsgemäßen Verbindungen alleine angegebene Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% nicht überschreitet.

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsionen werden die erfindungsgemäßen Verbindungen mit dem Wasser, dem Öl und den weiteren, optional verwendbaren Komponenten vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert. Beispielsweise kann die Emulgierung in einem Rotormischer, per Mischdüse oder per Ultraschallsonde
15 erfolgen. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn eine Mischdüse des Typs verwendet wurde, wie sie in der DE-A 198 56 604 beschrieben wird. Öl-in-Wasser-Emulsionen für die Emulsionspolymerisation lassen sich ebenso herstellen wie Öl-in-Wasser-Emulsionen für den Kosmetikbereich, da sich die Duftstoffe und Pflegeöle solubilisieren lassen.

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen neben ihren oberflächenaktiven, grenzflächenaktiven und emulgierenden Eigenschaften auch korrosionsinhibierende und verschleißmindernde Eigenschaften auf.

25 Weitere übliche – in Öl-in-Wasser-Emulsionen enthaltene – Komponenten sind beispielsweise Antioxidantien, Stabilisatoren, Verschleißschutz-Additive, Farbstoffe und Biozide wie Glutardialdehyd oder Glyoxal.

Beispiele für Stabilisatoren sind solche auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin,
30 Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-Butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure.

Aufgrund ihrer vorstehend erwähnten korrosionsinhibierenden Eigenschaften lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) und (V) auch als Korrosionsschutzmittel
35 einsetzen.

Die Korrosion von Metallen stellt ein Problem bei der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von Gegenständen dar, die Metalle enthalten. Zur Verlangsamung oder Verhinderung der Korrosion werden daher Schutzfilme und/oder Korrosionsinhibitoren einge-

setzt. Während ein Schutzfilm permanent auf das Metall aufgebracht wird, wird ein Korrosionsinhibitor üblicherweise Stoffen – wie beispielsweise flüssigen Mischungen – zugesetzt, die bei Kontakt mit dem Metall Korrosion verursachen oder beschleunigen würden.

5 Technisch gut geeignete Systeme müssen neben der korrosionsinhibierenden Wirkung einer Reihe von weiteren Anforderungen genügen. Sie sollen beispielsweise gleichmäßig auf die Metalloberfläche aufzubringen sein und eine gute Haftung zu ihr und nachfolgenden Vergütungsschichten aufweisen, insbesondere überlackierbar sein. Sie sollen weiterhin eine gute Barrierewirkung gegenüber korrosionsstimulierenden Gasen und Flüssigkeiten
10 haben, eine ausreichende Resistenz gegen mechanische Beanspruchung und gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit, insbesondere elektrolythaltige Flüssigkeiten, aufweisen und witterungsstabil sein. Des Weiteren sollen die Komponenten der Schutzfilme bzw. Korrosionsinhibitoren leicht und in genügender Menge zugänglich und außerdem möglichst preiswert sein.

15

Diesen Anforderungen genügen die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) und (V).

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher ebenfalls Zubereitungen zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere zum Korrosionsschutz, umfassend

- A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), (II) und/oder (V),
- B) mindestens ein Lösungsmittel, welches in der Lage ist, die Komponente/n A zu lösen, zu dispergieren, zu suspendieren oder zu emulgieren, sowie
- C) gegebenenfalls weitere Komponenten.

25

Zur Anwendung der erfindungsgemäßen Zubereitung geeignete Metalloberflächen umfassen im allgemeinen technisch übliche Werkstoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium- und Magnesiumlegierungen, Eisen, Stahl, Kupfer, Zink, Zinn, Nickel, Chrom und technisch übliche Legierungen dieser Metalle. Weitere geeignete Metallober-
30 flächen sind Edelmetalle, insbesondere Gold und Silber und ihre Legierungen. Weiterhin geeignet sind im allgemeinen technisch übliche Metallüberzüge, die chemisch oder elektrochemisch hergestellt werden können, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink und dessen Legierungen, bevorzugt metallisches Zink, Zink/Eisen-, Zink/Nickel-, Zink/Mangan- oder Zink/Cobalt-Legierungen, Zinn und dessen Legierungen, bevorzugt
35 metallisches Zinn, Legierungen des Zinns, die Cu, Sb, Pb, Ag, Bi und Zn enthalten, besonders bevorzugt solche, die als Lote, beispielsweise in der Herstellung und Verarbeitung von Leiterplatten, eingesetzt werden und Kupfer bevorzugt in der Form, in der es auf Leiterplatten und metallisierten Kunststoffteilen eingesetzt wird.

Die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Zubereitung werden im folgenden näher erläutert.

Komponente A

Bei der Komponente A handelt es sich bevorzugt um Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und (V). Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und (V) sind die Verbindungen bevorzugt, in denen

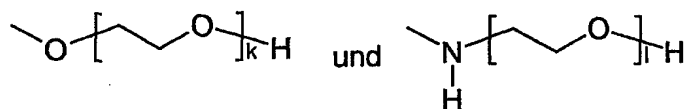
– mindestens einer der beiden Reste L^3 und L^4 bzw. L^5 und $L^6 \neq O^-M^+$ ist, also die Halbestern und Halbamide bzw. die Diester und Diamide, **und/oder**

– der Anteil von $L^3 + L^4$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (II) bzw. der Anteil $L^5 + L^6$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (V) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% beträgt, **und/oder**

– L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1200 (niedermolekulare Verbindungen), insbesondere von 300 bis 1000, besonders bevorzugt von 350 bis 950, ganz besonders bevorzugt von 350 bis 750, oder für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 10000 (hochmolekulare Verbindungen), insbesondere von 2000 bis 5500, besonders bevorzugt von 2200 bis 4500 steht.

Besonders bevorzugt sind die Halbestern und Halbamide, also die Verbindungen der allgemeinen Formel (V), wobei M^+ insbesondere H^+ oder NH_4^+ ist, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können.

Von den letztgenannten Halbestern und Halbamiden sind wiederum diejenigen bevorzugt, in denen einer der beiden Reste L^5 und L^6 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



und/oder $M^+ = H^+$ oder NH_4^+ ist,

wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können. Von den letztgenannten Verbindungen sind besonders bevorzugt diejenigen, in denen $-L^5 = -O^-M^+$ ist, insbesondere mit $M^+ = H^+$ oder NH_4^+ ist, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können.

Komponente B

Als Lösungsmittel B) können sowohl einzelne Lösungsmittel als auch Lösungsmittelgemische von zwei oder mehr Lösungsmitteln eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel/-gemische sind solche, die in der Lage sind, die gewählte/n Verbindung/en der allgemeinen Formel (I), (II) und/oder (V) (Komponente/n A) zu lösen, zu dispergieren, zu suspendieren oder zu emulgieren.

Es kann sich dabei um organische Lösungsmittel oder Gemische davon oder um Wasser handeln. Beispiele organischer Lösungsmittel umfassen Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Gemische, wie sie z.B. bei der Raffination von Rohöl erhalten werden und z.B. als Petroleumbenzin, Kerosin, Solvesso® (der Firma ExxonMobil Chemical mit Sitz in Houston) oder Risella® (der Firma Shell in Hamburg) kommerziell erhältlich sind. Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Polyether wie Polyethylenglykol, Etheralkohole wie Butylglykol, Etherglykolacetate wie Butylglykolacetat, Ketone wie Aceton, Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

Bevorzugt sind Zubereitungen, die ein überwiegend wässriges Lösungsmittelgemisch umfassen. Darunter sollen solche Gemische verstanden werden, die zumindest 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 65 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% Wasser enthalten. Weitere Komponenten in diesen Gemischen sind mit Wasser mischbare Lösungsmittel. Beispiele umfassen Monoalkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol, höhere Alkohole wie Ethylenglykol oder Polyetherpolyole und Etheralkohole wie Butylglykol oder Methoxypropanol. Besonders bevorzugt sind Zubereitungen, die Wasser als Lösungsmittel umfassen.

Der pH-Wert der wässrigen Lösung wird vom Fachmann – je nach der Art der gewünschten Anwendung – eingestellt. Bevorzugt sind pH-Werte ≥ 7 , besonders bevorzugt $\geq 8,5$, die mit Ammoniak oder tertiären Aminen wie AMP oder Dimethylethylamin (DMEA) eingestellt werden.

Die Menge der im Lösungsmittel gelösten, dispergierten, suspendierten oder emulgierten Komponente/n A) wird vom Fachmann je nach der Art der Komponente/n A) und nach der gewünschten Anwendung bestimmt. Im Regelfall beträgt die Menge von 0,1 bis 500 g/l, bevorzugt von 0,5 bis 100 g/l und besonders bevorzugt von 1 bis 50 g/l, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll. Diese Angaben beziehen sich auf eine einsatzfertige Zubereitung. Selbstverständlich können auch Konzentrate gefertigt werden, die erst vor dem eigentlichen Einsatz vor Ort auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden.

Komponente C

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus noch weitere Komponenten umfassen. Hierbei kann es sich beispielsweise um Dispergierhilfsmittel, Emulgiermittel
5 oder oberflächenaktive Verbindungen handeln. Beispiele umfassen kationische, anionische, zwitterionische oder nicht-ionische Tenside, wie beispielsweise Alkylalkoxylate mit Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten.

Die Zubereitungen können auch noch weitere Korrosionsinhibitoren enthalten, wie beispielsweise Butindiol, Benzotriazol, Aldehyde, Amincarboxylate oder geeignete Phosphorsäureester.
10

Weiterhin können beispielsweise Pigmente, beispielsweise Leitfähigkeitspigmente wie Ruß, Graphit oder Eisenphosphid oder Korrosionsschutzpigmente wie Zink- oder Calciumphosphate eingesetzt werden. Diese Hilfs- und Zusatzstoffe liegen im allgemeinen in
15 fein verteilter Form vor, d.h. ihre mittleren Teilchendurchmesser betragen im allgemeinen 0,005 bis 5µm.

Weiterhin können auch noch weitere Polymere eingesetzt werden, vorausgesetzt es treten
20 keine unerwünschten Eigenschaften auf. Beispiele umfassen (Meth)Acrylate, Styrol-(Meth)Acrylat-Copolymerisate oder Epoxide.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, bei dem man die Metalloberfläche mit einer erfindungsgemäßen Zubereitung in Kontakt bringt. Es
25 können nicht vorbehandelte Metalloberflächen eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Metalloberflächen jedoch vor der Behandlung gereinigt. Die Reinigung umfasst dabei bevorzugt unter anderem eine Entfettung der Metalloberfläche. Geeignete Reinigungs- bzw. Entfettungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäße Zubereitung in einem Verfahrensschritt im Anschluss an ein Beizen oder eine Passivierung der Metalloberfläche, zum Beispiel in einem Lackierungsschritt, einzusetzen. Die
30 erfindungsgemäßen Zubereitungen können auch als Reiniger-, Beiz- und Polierformulierungen verwendet werden, die dem Fachmann bekannte Zusätze enthalten und in entsprechenden Verfahren eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise die folgenden Schritte umfassen:
35 V1) gegebenenfalls Reinigen der Metalloberfläche zur Entfernung von Schmutz, Fetten oder Ölen,
V2) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,

- V3) gegebenenfalls Pickling, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zubereitung,
V4) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
V5) Behandeln der Metalloberfläche mit der erfindungsgemäßen Zubereitung,
5 V6) gegebenenfalls Waschen mit Wasser, sowie
V7) gegebenenfalls Nachbehandeln, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zubereitung.

Einzelne Schritte werden im folgenden detailliert erläutert.

10

Schritt V2), V4) und V6)

Das Waschen mit Wasser erfolgt zwischen den Verfahrensschritten, um eine Verunreinigung der für den jeweils nächsten Verfahrensschritt eingesetzten Lösung mit der vorhergehenden Lösung zu vermeiden. Es ist jedoch auch möglich, auf einen, zwei oder alle
15 Waschschritte V2), V4) und V6) zu verzichten.

Schritt V5)

Bei der Behandlung von Metalloberflächen mit der erfindungsgemäßen Zubereitung wird eine Metalloberfläche mit dieser in Kontakt gebracht, beispielsweise durch Sprühen, Tauchen oder Lackieren. Hierbei kann es sich beispielsweise um Entrostung, Entlackung, Metallbeizen, Elektropolieren oder Korrosionsschutz handeln. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen in Verfahren zum Korrosionsschutz eingesetzt.

Insbesondere kann es sich um ein Verfahren zum Korrosionsschutz handeln, bei dem eine
25 metallische Oberfläche mit der erfindungsgemäßen Zubereitung beschichtet wird. Das in der erfindungsgemäßen Zubereitung enthaltene Lösungsmittel wird weitgehend entfernt, beispielsweise durch einfache Verdampfung, bevorzugt durch einen Trockenschritt, und auf der Metalloberfläche verbleibt ein dichter, die Metalloberfläche schützender Film aus der/den Komponente/n A) (Polymerfilm) sowie gegebenenfalls weiteren vorhandenen
30 Komponenten. Der Polymerfilm kann selbstverständlich noch Reste von Lösungsmitteln enthalten.

Die Dicke derartiger Polymerfilme auf metallischen Oberflächen wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften gewählt. Im allgemeinen sind aber schon überraschend dünne Schichten ausreichend, um die gewünschten Korrosionsschutzeffekte zu
35 erzielen.

Bei Schritt V5) kann es sich auch um eine Passivierung, insbesondere eine Phosphatierung – nach dem Fachmann bekannten Methoden – handeln.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Zubereitung eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe von Ce, Ti, Zr, Hf, V, Fe, Co, Ni, Zn, Zr, Ca, Mn, Cr, Mo, W, Si oder B. Bevorzugt sind Cr(III)salze, Chromate, Molybdate und Wolframate sowie Fluorometallate des Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) und des Si(IV) in saurer Formulierung.

Im Anschluss an die Aufbringung des ersten Schutzfilms (Verfahrensschritte V1) bis V7)) kann die Metalloberfläche mit weiteren Überzügen, beispielsweise Lackierungen oder Beschichtungen, versehen werden. Das Aufbringen der Überzüge erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren.

Mit der erfindungsgemäßen Zubereitung aufgebrachte Korrosionsschutzschichten weisen eine sehr gute Haftung auf metallischen Oberflächen und mit nachfolgenden Vergütungsschichten auf und verleihen dauerhaften Korrosionsschutz. Sie sind zudem witterungs- und auswaschstabil. Die so beschichteten Metalloberflächen sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) und (V) zum Behandeln von Metallen. Hierbei können die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) und (V) als solche in Substanz eingesetzt werden. Beispielsweise können sie – gegebenenfalls nach leichtem Erwärmen – auf eine metallische Oberfläche gesprüht oder gegossen werden.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

Die Zusammensetzung der hergestellten Verbindungen findet sich in Tabelle 1.

Als Polyisobutylen wurde Glissopal® der BASF AG Ludwigshafen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 550 bis 1000, einem Anteil an Vinylidenendgruppen von > 70 Mol.-%, einer Polydispersität M_w/M_n im Bereich von 1,1 bis 1,4 und einer Polymergerüststruktur mit mehr als 85 Gew.-% Isobutylen-Einheiten verwendet. Dieses Polyisobutylen diente als Ausgangsmaterial für die Synthese von mit einer Polyisobutylenyl-Gruppe substituiertem Bernsteinsäureanhydrid (PIBSA; = polyisobutylene succinic anhydride).

Als Lösungsmittel wurden Mihagol, ein Gemisch von C₁₀-C₁₂-Paraffinen, der Firma Wintershall AG mit Sitz in Kassel, oder Solvesso® 150, ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe, der ExxonMobil Chemical mit Sitz in Houston eingesetzt.

- 5 Als Ionenaustauscher wurde der unter dem Namen Ambossol® kommerziell erhältliche der Firma Clariant GmbH - Sulzbach eingesetzt.

Die Maleinierung der Polyisobutylene zu den entsprechenden Bernsteinsäureanhydriden erfolgte nach an sich bekannten Methoden und ist zum Beispiel in der DE-A 195 19 042,
 10 der DE-A 43 19 671 und der DE-A 43 19 672 beschrieben.

Die erhaltenen Verbindungen wurden über die Säurezahl, die OH-Zahl, das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n , das über Gelpermeationschromatographie bestimmt wurde, und die Polydispersität M_w/M_n charakterisiert. M_w wurde ebenfalls über Gelpermeationschromatographie bestimmt. Die OH-Zahl wurde lösungsmittelbereinigt bestimmt, d. h. dass die OH-Zahl der Verbindungen im jeweiligen Lösungsmittel gemessen und dann auf die Reinsubstanz extrapoliert wurde.

Tabelle 1: Parameter zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

20 Vbdg. = Verbindung

Verbindung	Glissopal®		Verseifungszahl von PIBSA	Polarer Reaktionspartner	Menge an Ethylenoxid [mol/kg]
	M_n	M_w/M_n			
A	550	1,23	148	$(HO-CH_2)_3CNH_2$	7 (Vbdg. A1) bzw. 11 (Vbdg. A2)
B	1000	1,31	97	$(HO-CH_2)_3CNH_2$	6 (Vbdg. B1) bzw. 10 (Vbdg. B2)
C	550	1,23	148	$(HO-CH_2-CH_2)_2NH$	8
D	750	1,34	120	D-Sorbit	8 (Vbdg. D1) bzw. 12 (Vbdg. D2)
E	1000	1,31	97	Pentaerythrit	10

Tabelle 2: Charakterisierung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

Verbindung	M_n	M_w/M_n	OH-Zahl	Säurezahl
A1	970	1,31	195	0,7
A2	1120	1,34	173	0,9
B1	1500	1,45	131	1,0
B2	1730	1,47	110	0,7
C	1010	1,43	149	nicht bestimmt
D1	1400	1,56	204	32,0
D2	1580	1,60	175	28,0
E	2050	1,63	106	19,4

Herstellung der Verbindung A:

5

Ein 2l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 525 g PIBSA 550, 650 g Mihagol und 175 g Trihydroxymethylaminomethan (TRIS) befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 130°C bzw. 170°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; die Reaktionsdauer beträgt 3 Stunden. (Die OH-Zahl wurde lösungsmittelbereinigt zu 250 bestimmt.)

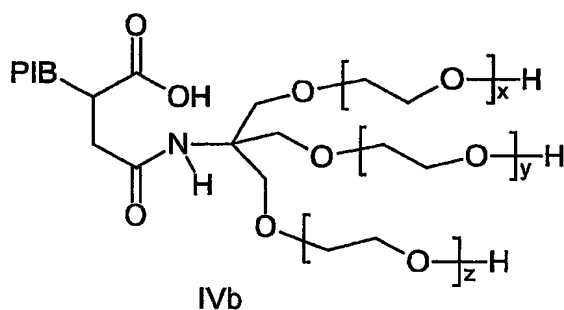
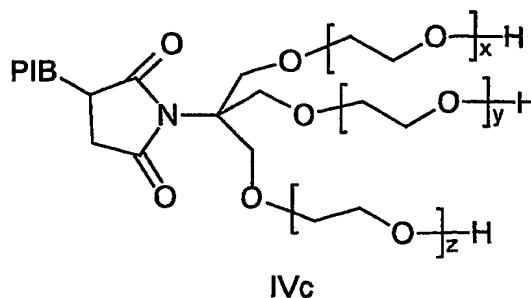
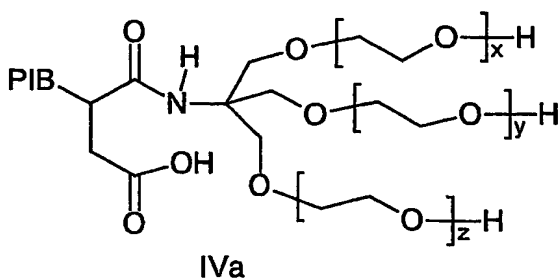
10

Es wird eine 50 Gew.-%-ige Lösung in Mihagol hergestellt. Gemäß Standardverfahren wird dann mit Ethylenoxid und Kaliumtertbutylat als Katalysator umgesetzt. Es werden zwei Ethoxylierungsgrade mit 7 mol bzw. 11 mol Ethylenoxid/kg Lösung eingestellt (Produkte A1 und A2). Das orangebraune Produkt wird unter Zusatz von 5 g Wasser und 10 g des Ionenaustauschers Ambossol® je 100 g Produktlösung 60 Minuten bei 60°C gerührt und anschließend filtriert.

15

Man erhält jeweils ein Gleichgewichtsgemisch aus den Halbamiden (IVa) und (IVb) und Imid (IVc). PIB steht für eine Polyisobutylengruppe. x, y und z sind ganze Zahlen, deren Summe 7 bzw. 11 ist.

20



Herstellung der Verbindung B:

- 5 Ein 2l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 690 g PIBSA 1000, 650 g Solvesso® 150 und 150 g Trihydroxymethylaminomethan (TRIS) befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 130°C bzw. 170°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; die Reaktionsdauer beträgt 3 Stunden. (Die OH-Zahl wurde lösungsmittelbereinigt zu 158 bestimmt.)
- 10 Es wird eine 50 Gew.-%ige Lösung in Solvesso® 150 hergestellt. Gemäß Standardverfahren wird dann mit Ethylenoxid und Kaliumtertbutylat als Katalysator umgesetzt. Es werden zwei Ethoxylierungsgrade mit 6 mol bzw. 10 mol Ethylenoxid/kg Lösung eingestellt (Produkte B1 und B2). Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Verbindung A.

15 Herstellung der Verbindung C:

- Ein 1l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 250 g PIBSA 550 befüllt und auf 90°C erwärmt. 67 g Diethanolamin werden via Tropftrichter binnen 5 Minuten zudosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 130°C bzw. 170°C erwärmt. Nach 2 Stunden bei 170°C wird das braune Reaktionsprodukt mit Solvesso® 150 auf eine 50 Gew.-%ige Lösung verdünnt und bei 100°C filtriert. Gemäß Standardverfahren wird dann mit 8 mol Ethylenoxid/kg Lösung und Kaliumtertbutylat als Katalysator umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Verbindung A.

Herstellung der Verbindung D:

Ein 1l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 310 g PIBSA 750 und 60 g D-Sorbit befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 160°C bzw. 220°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; nach 3 Stunden bei 220°C wird mit 200 g Solvesso® 150 auf eine 50 Gew.-%-ige Lösung verdünnt und heiß filtriert. Die gelbe Produktlösung wird mit 8 bzw. 12 mol Ethylenoxid/kg Lösung und Kaliumtertbutylat als Katalysator zu den Verbindungen D1 und D2 umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Verbindung A.

Herstellung der Verbindung E:

Ein 1l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 550 g PIBSA 1000 und 65 g Pentaerythrit befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 180°C bzw. 245°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; nach 3 Stunden bei 245°C wird mit Solvesso® 150 auf eine 50 Gew.-%-ige Lösung verdünnt und heiß filtriert. Gemäß Standardverfahren wird dann mit 10 mol Ethylenoxid/kg Lösung und Kaliumtertbutylat als Katalysator umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Verbindung A.

Beispiel 2: Anwendungsbeispiele der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)Schaumdämpfung (Bier-Leimtest):

In Anlehnung an die bei der Flaschenwäsche vorkommende Verschmutzung wird eine alkalische Mischung aus Bier, Etikettenkleber und Papierkleister angesetzt. 750 ml dieser Prüflösung werden mit 0,2 g/l einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) versetzt und kontinuierlich mit 900 ml/min umgepumpt. Über einen Temperaturbereich von 7°C bis 80°C wird die Schaumhöhe abgelesen. Ohne Zusatz von Tensid beträgt die Schaumhöhe bei 20°C 2,5, bei 40°C 5,0 und bei 60°C 8,0. Im Vergleichsbeispiel wurde Emulan HE 50, ein Alkoholethoxylat der Firma BASF AG Ludwigshafen eingesetzt.

Mit Verbindung A2 wird eine hervorragende Schaumdämpfung im Temperaturbereich bis 50°C erzielt, während D und E im gesamten Temperaturbereich eine gute bis sehr gute Schaumdämpfung zeigen.

Tabelle 3: Schaumhöhen unter Einsatz von Tensidlösungen bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur	Schaumhöhe Verbindung A2	Schaumhöhe Verbindung D	Schaumhöhe Verbindung E	Schaumhöhe Emulan HE 50
7°C	0	2,5	3,5	5,5
10°C	0,3	3,0	3,5	5,3
15°C	0,3	2,5	3,5	5,0
20°C	1,2	2,4	3,5	4,0
25°C	1,6	2,7	3,5	3,0
30°C	1,9	2,5	3,5	3,5
35°C	2,6	2,4	2,5	3,0
40°C	3,0	2,3	2,5	3,0
45°C	3,9	2,7	2,5	3,0
50°C	4,4	2,9	2,3	3,5
55°C	5,0	3,2	2,3	4,0
60°C	4,8	3,2	2,5	4,0
70°C	5,1	2,9	2,6	3,0
80°C	5,0	3,8	3,0	2,5

Hydrophobierung von Metalloberflächen:

- 5 VA-Stahl-Prüfbleche werden zunächst in Dichlormethan gereinigt. Danach wird eine wäßrige 0,01 Gew.-%-ige Lösung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls unter Addition eines neutralen Solubilisators, wie z.B. Lutensol FA 10K, ein Fettaminethoxylat der Firma BASF AG Ludwigshafen, hergestellt und die Bleche werden 1-2 Tage in dieser Lösung gelagert. Nach Entnahme und Spülen mit VE-Wasser werden die Bleche getrocknet. Ein Wassertropfen wird vorsichtig mit einer Spritze aufgelegt. Der Kontaktwinkel wird mit Hilfe eines Goniometers (Typ G2) der Firma Krüss mit Sitz in Hamburg im Vergleich zur unbehandelten Probe gemessen. Je größer der Kontaktwinkel ist, desto geringer ist die Kontaktfläche zwischen Wassertropfen und Metalloberfläche.
- 10
- 15 Die Probe unter Einsatz der Verbindung D zeigt einen Kontaktwinkel von 90°; die Probe unter Einsatz der Verbindung A1 zeigt einen Kontaktwinkel von 97°. Demgegenüber findet man bei einem unbehandelten, gereinigten Blech einen Wert von ca. 70°. Demzufolge findet durch Behandlung mit Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthaltenden Lösungen eine Hydrophobierung von Metalloberflächen statt.

20

Solubilisierung von Ölen:

- Eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) wird mit einem Mineralöl (z.B. Mihagol) im Verhältnis 1:1 w/w (Gew.-%) gemischt. Gibt man diese Mischung unter Rühren tropfenweise in Wasser, so erhält man eine klare bis opake Lösung. Mit den Verbindungen A1, A2 und B2 erhält man in diesem Test eine klare Lösung. Führt man diesen Test mit dem
- 25

Mineralöl ohne Zusatz einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) durch, so schwimmen die Öltropfen auf der Flüssigkeitsoberfläche. D.h. dass nur durch den Zusatz von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine Solubilisierung von Ölen in Wasser stattfindet.

5 **Schmierfähigkeitsverbessernde Eigenschaft:**

Zur Prüfung der Schmierwirkung in Kühlschmiermitteln wird der Reibverschleiß mit Hilfe der Reichert-Verschleißwaage durchgeführt. Bei einem Auflagengewicht von 1,5 kg (entspr. 30 kg Gesamtbelastung) wird eine Laufstrecke von 110 m abgefahren. Die Geschwindigkeit beträgt 111 m/min. Eine wäßrige 1 Gew.-%-ige Lösung von Verbindung E, die 3 Gew.-% Lutensol FA 10K, ein Fettaminethoxylat der Firma BASF AG Ludwigshafen enthält, führt nach 22 m Laufstrecke zu einem Schmiereffekt und verhindert einen weiteren Materialabtrag. Die Temperaturdifferenz beträgt 11,5 Kelvin. Mit Verbindung C beobachtet man bereits nach 18 m den oben genannten Effekt.

15 Im Vergleich dazu führt ein standardmäßig in Kühlschmiermitteln eingesetztes Produkt, Pluronic® PE 6100, ein Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Copolymer der Firma BASF AG Ludwigshafen, bei vergleichbarer Konzentration zu einem höheren Verschleiß: erst ab 29 m tritt Schmierwirkung ein, wobei die Temperaturdifferenz 20,3 Kelvin beträgt.

20 **Bestimmung der kritischen Mizell-Bildungs-Konzentrationen (CMC-Werten) und der Oberflächenspannung:**

Die CMC wurde nach DIN 53914 bestimmt. Die CMC ergibt die Konzentration von Tensiden in wäßriger Lösung an, bei der die Mizellbildung beginnt, bzw. bei der durch Konzentrationserhöhung kein weiteres Absenken der Oberflächenspannung erfolgt.

Es wird eine wäßrige Lösung der zu untersuchenden Verbindung der allgemeinen Formel (I) hergestellt und diese in die vorher sorgfältig gespülte und mit Ethanol ausgebrannte Kristallisierschale gefüllt. Der Platin-/Iridiumring wird vor der Messung in destilliertem Wasser und Ethanol gespült, ausgeglüht und in die Vorrichtung des Tensiometers gehängt. Die Messung wird gestartet. Nach Beendigung der Messung wird der nach Harkins-Jordan korrigierte Wert des Ergebnisausdrucks als Oberflächenspannung des zu untersuchenden Produktes in mN/m abgelesen. Es sind mindestens 5 Messungen erforderlich; Standardabweichung wird vorgegeben: 0,3 mN/m.

Die bei den verschiedenen Konzentrationsstufen gemessenen Oberflächenspannungswerte werden graphisch gegen die Konzentrationswerte aufgetragen. Aus dem Knickpunkt der

Oberflächenspannungs-Konzentrationskurve ergibt sich durch Extrapolation die kritische Mizellkonzentration.

Tabelle 4: Oberflächenspannung und CMC-Werte von Lösungen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

Verbindung	CMC [g/l]	Oberflächenspannung [mN/m]
A1	0,47	39,1
A2	0,39	28,9
B2	0,55	41,0
C	0,58	43,9
D	0,67	41,8
E	0,82	-

Beispiel 3: Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II)/(V)

Herstellung der Verbindung F:

Ein 2l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 300 g Polyethylenglykol ($M_n = 300$; Pluriol E@300 der BASF AG Ludwigshafen) befüllt und bei 90°C 30 min lang im Vakuum entgast. Es wird auf 80°C gekühlt, und unter N₂-Atmosphäre werden 375 g PIBSA 550 (Verseifungszahl = 147; $M_w/M_n = 1,23$) zudosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 140°C bzw. 250°C erwärmt. Nach 5 Stunden bei 250°C wird das orangebraune Produkt bei 80 bis 110°C filtriert. Die OH-Zahl des Produkts wurde zu 115 bestimmt; im IR ist eine intensive Bande bei 1736 cm⁻¹ (Ester) zu beobachten.

Die Herstellung der Verbindung G aus Pluriol E@600 der BASF AG Ludwigshafen und PIBSA550, sowie der Verbindung H aus Pluriol E@600 der BASF AG Ludwigshafen und PIBSA 1000 erfolgt in analoger Weise zu der Herstellung von Verbindung F.

Beispiel 4: Anwendungsbeispiele der Verbindungen der allgemeinen Formel (II)/(V)

Korrosionsinhibierende Eigenschaft:

Es wurden die korrosionsinhibierenden Eigenschaften von wässrigen Dispersionen untersucht, die erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (II)/(V) enthalten.

Die Verbindungen G bzw. H wurden hierbei jeweils in einem Lösungsmittelgemisch aus gleichen Volumenanteilen Butylglykol, Solvenon® PP und Testbenzin so gelöst, dass eine 20 Gew.-%-ige Lösung erhalten wurde. Solvenon® PP ist ein Propoxypropanol der BASF AG in Ludwigshafen. Das Testbenzin der ExxonMobil mit Sitz in Houston ist ein aromatisches Kohlenwasserstoffgemisch und hat einen Siedebereich von 180 bis 210 °C.

Die genannten Lösungsmittel dienen gleichzeitig als Filmbildehilfsmittel, um die Verfilmung der Dispersionen zu gewährleisten. Die Einsatzkonzentrationen der Verbindungen G bzw. H betrugen 0,1 und 0,5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion. Die Dispersion 1 ist auf der Basis von Acronal® S 760, die Dispersion 2 auf der Basis von Acronal® LR 8977. Zur Beschleunigung der Prüfungen wurden den Dispersionen kein Filmbildehilfsmittel zugefügt. Die Zusammensetzung der Dispersionen ist Tabelle 5 zu entnehmen. Die in Tabelle 5 angegebenen Dispersionen 1 und 2 sind Dispersionen, wie sie – ohne Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindungen – nach dem Stand der Technik im schweren Korrosionsschutz eingesetzt werden.

Acronal® S 760 und Acronal® LR 8977 sind Styrol-Acrylat-Dispersionen der BASF AG in Ludwigshafen. Byk® 022 ist ein Siliconentschäumer der Firma Byk-Chemie in Wesel. Surfynol® 104 ist ein Butindiolderivat der Firma Air Products in Manchester, UK, und dient als Netzmittel. Lutensit® A-EP ist ein Phosphatester der BASF AG in Ludwigshafen, der als Netzmittel dient. Bayferrox® 130 M ist ein Eisenoxidrotpigment der Bayer AG in Leverkusen. Talkum 20 M 2 ist ein Magnesiumsilikathydrat der Firma Talc de Luzenac in Luzenac-Sur-Ariege, Frankreich. Heucophos® ZPZ ist ein Zinkphosphat der Firma Heubach GmbH in Langelsheim. Lithopone® L ist ein Füllstoff aus ZnS und Bariumsulfat der Firma Sachtleben in Duisburg, mit einem Gewichtsanteil von 30 Gew.-% ZnS. Collacral® PU 85 ist ein Urethan-Assoziativ-Verdicker der BASF AG in Ludwigshafen. Das eingesetzte Benzin hat einen Siedepunkt von 180 bis 210°C, das verwendete Wasser ist vollentsalzt.

Der Korrosionsinhibitor L1 der Firma Erbslöh in Krefeld ist nitrithaltig und wurde mit Wasser im Volumenverhältnis 1 zu 1 verdünnt. Dieser Korrosionsinhibitor hat keinen Einfluss auf die Langzeitwirkung gegenüber korrosiven Medien, sondern dient nur zur Rostvermeidung im nassen Zustand der Beschichtung unmittelbar nach dem Auftragen der Dispersion.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Dispersionen

Einzelkomponenten	Zusammensetzung der Dispersion 1 (Angaben in g)	Zusammensetzung der Dispersion 2 (Angaben in g)
Acronal® S 760	559,8	–
Acronal® LR 8977	–	416,6
Byk® 022	4,1	3,8
Surfynol® 104	–	3,7
Benzin	7,2	7,5
Solvenon® PP	7,2	7,5
Butylglykol	13,2	11,0
VE-Wasser	58,6	69,3
Lutensit® A-EP	0,6	1,0
Ammoniak	11,0	29,8
Bayferrox® 130 M	85,0	113,3
Talkum 20 M 2	36,0	47,1
Heucophos® ZPZ	82,1	109,8
Lithopone® L	127,8	170,4
Korrosionsinhibitor L1	3,7	5,4
Collacral® PU 85	3,7	3,7

5 Haftung von – unter Zusatz von erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (II)/(V) hergestellten – Beschichtungen auf metallischen Oberflächen

Die Dispersionen 1 und 2 wurden jeweils mit 0,1 oder 0,5 Gew.-% der Verbindung G oder H – bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion – versetzt. Die so erhaltenen Lacke wurden mit einem 300 µm Spaltrakel auf Stahl 1405 appliziert und bei Raumtemperatur
 10 getrocknet. Man erhielt Schichten mit einer Dicke von 80 bis 90 µm. Die Haftungsprüfung erfolgte nach EN ISO 2409.

Es wurde untersucht, ob sich eine zeitabhängige Veränderung der Haftung der Lacke auf dem Stahl ergibt. Deshalb wurde an unterschiedlichen Stellen über einen längeren Zeitraum die Haftung bestimmt. Um zu gewährleisten, dass kein Wasser mehr in der Beschichtung vorhanden war, wurde die erste Prüfung erst nach 4 Tagen durchgeführt. Die
 15 nächsten Prüfungen fanden in Intervallen von einer Woche statt.

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 6 zu entnehmen. Hierbei bedeutet Gt Gitterschnitt bzw. Messwert. Ein kleiner Gt-Wert bedeutet eine gute Haftung, ein großer Gt-Wert eine schlechte Haftung.
 20

Tabelle 6: Haftung nach EN ISO 2409 unter Verwendung der Dispersion 1

Dispersi n 1	Gt nach 4 Tagen	Gt nach 1 Woche	Gt nach 2 Wochen	Gt nach 3 Wochen
—	1 bis 2	0 bis 1	0 bis 1	0 bis 2
+ 0,1 Gew.- % der Ver- bindung G	0	0	0	0 bis 1
+ 0,5 Gew.- % der Ver- bindung G	0 bis 1	0 bis 1	0 bis 1	0 bis 1
+ 0,1 Gew.- % der Ver- bindung H	1 bis 2	0 bis 1	0	0 bis 1
+ 0,5 Gew.- % der Ver- bindung H	1 bis 2	0 bis 1	0 bis 1	0 bis 1

5 Tabelle 7: Haftung nach EN ISO 2409 unter Verwendung der Dispersion 2

Dispersion 2	Gt nach 4 Tagen	Gt nach 1 Woche	Gt nach 2 Wochen	Gt nach 3 Wochen
—	1 bis 2	1 bis 2	1 bis 2	1 bis 2
+ 0,1 Gew.-% der Ver- bindung G	1	1 bis 2	0 bis 1	0 bis 1
+ 0,5 Gew.-% der Ver- bindung G	0 bis 2	1 bis 2	0 bis 1	1 bis 2
+ 0,1 Gew.-% der Ver- bindung H	1	1 bis 2	0 bis 1	0 bis 1
+ 0,5 Gew.-% der Ver- bindung H	1 bis 2	1	0 bis 1	1 bis 2

Die Schwankungen in den Gt-Werten in Abhängigkeit von der Zeit beruhen auf der Diffu-
sion von Wasser aus und in die Schichten. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen
10 Verbindungen hergestellten Schichten wiesen in der Langzeitwirkung eine gleich gute oder
bessere Haftung als die mit herkömmlichen Lacken hergestellten Schichten auf.

Einfluss der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) auf die Frühwasserbeständigkeit

Die Dispersionen 2 – mit und ohne Verbindungen der allgemeinen Formel (II)/(V) – wurden auf gestrahlte Bleche appliziert. Es wurden Schichten mit einer Dicke von 100 bis 125 μm erhalten. Nach 2 h Trocknung bei Raumtemperatur wurden die Bleche zu $\frac{3}{4}$ für 24 h ins Wasser gestellt. Anschließend wurde der Blasengrad nach DIN ISO 4628-2 beurteilt. Eine hohe Blasenzahl bzw. Blasengröße bedeutet, dass viel Wasser in die Beschichtung eingedrungen ist und es zu Lackschäden bzw. Korrosion kommt.

Tabelle 8: Frühwasserbeständigkeit in einer Dispersion 2

Dispersion 2	Blasenzahl m	Blasengröße g
–	3 bis 4	2 bis 4
+ 0,1 Gew.-% der Verbindung G	0	0
+ 0,5 Gew.-% der Verbindung G	3	2 bis 3
+ 0,1 Gew.-% der Verbindung H	2 bis 3	2 bis 3
+ 0,5 Gew.-% der Verbindung H	3	2 bis 3

Auch hier zeigte sich, dass durch Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen die Frühwasserbeständigkeit verbessert werden konnte.

Einfluss der Verbindungen der allgemeinen Formel (II)/(V) auf die Korrosionsschutzeigenschaften – Salzsprühtest nach DIN 50 021

Die Dispersionen 1 wurden auf Stahl 1405 appliziert, 1 Woche bei Raumtemperatur und einen Tag bei 50°C getrocknet. Nach dem Trocknungsvorgang wurden die Bleche zur Prüfung ISO 7253 in ein geeignetes Prüfgerät eingelegt und zu verschiedenen Zeiten vorläufig beurteilt, um den Fortgang der Korrosion zu beobachten und den richtigen Zeitpunkt für das Prüfungsende zu finden. Die endgültige Beurteilung erfolgte nach 240 h.

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 9 zu entnehmen.

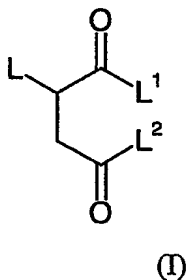
Tabelle 9: Beurteilung der Dispersionen 1 nach DIN ISO 4628-2 (Blasengrad) und EN ISO 2409 (Haftung) nach dem Salzsprühtest

Dispersion 1	Schnitt		Fläche				
	Unter-wanderung [mm]	Blasen (DIN ISO 4628-2)		Unter-ro- stung [mm]	Blasen m / g	Gitterschnitt ISO 2409 (nach 1h / 24h)	Schichtdicke [µm]
		mm	m / g				
—	8	2 bis 8	m5/g2-4	1 bis 6	3%, m5/g3	1 / 0 bis 2	60 - 80
+ 0,1 Gew.-% der Verbin- dung G	6	2 bis 5	m3/g2	2 bis 4	2%, m3/g2-3	1 / 0	60 - 80
+ 0,5 Gew.-% der Verbin- dung G	8	1 bis 7	m3/g2-4	2 bis 4	2%, m3/g2	1 / 1	60 - 80
+ 0,1 Gew.-% der Verbin- dung H	6	1 bis 7	m3/g2-4	1 bis 4	1 Pore	1 / 0	60 - 80
+ 0,5 Gew.-% der Verbin- dung H	5 bis 8	1 bis 3	m3/g2	1 bis 4	5%, m5/g2-3	1 / 1	60 - 80

Auch hier stellt man beim Vergleich der Daten von mit herkömmlicher Dispersion hergestellten und von mit erfindungsgemäße Verbindungen enthaltenden Dispersionen hergestellten Schichten fest, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen den Korrosionsschutz
5 verbessern können – insbesondere in der Langzeitwirkung.

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel (I)

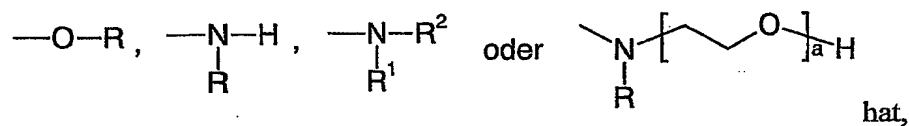


wobei $-L$ für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

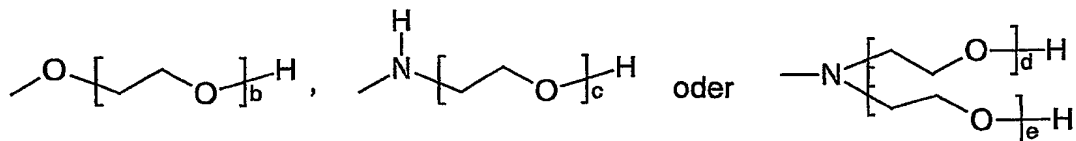
$-L^1$ und $-L^2$ unabhängig voneinander für $-A^1$, $-A^2$ oder für $-O^-M^+$ stehen, wobei einer der beiden $-A^1$ ist, oder

$-L^1$ und $-L^2$ zusammen >N-R sind,

$-A^1$ die Bedeutung von



$-A^2$ die Bedeutung von

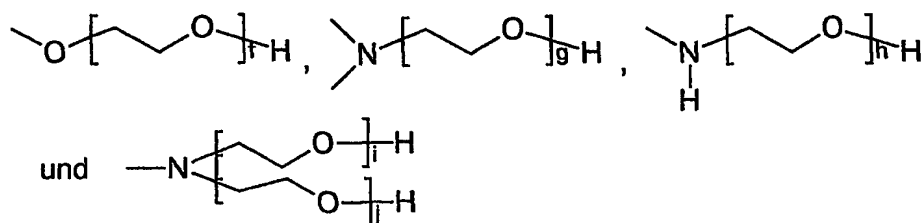


M^+ für H^+ , ein Alkalimetallkation, 0,5 Erdalkalimetallkationen, weitere Metallkationen oder NH_4^+ steht, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können,

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C₃-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest oder für einen cyclischen oder heterocyclischen gesättigten C₄-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest steht,

der mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe

5



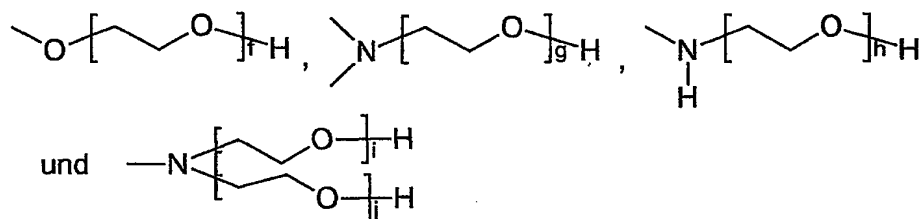
und

gegebenenfalls ein oder mehrere ---OH , ---NH_2 , ---NH_3^+ und/oder ---C(H)O trägt und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte ---O--- und/oder ---N(H)--- enthält, wobei in den ---N(H)--- , ---NH_2 bzw. ---NH_3^+ ein oder mehrere H durch C₁-C₄-Alkylreste ersetzt sein können,

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen gesättigten C₂-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest oder für einen verzweigten gesättigten C₃-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest stehen,

wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste zusammen mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe

20



und gegebenenfalls ein oder mehrere ---OH , ---NH_2 , ---NH_3^+ und/oder ---C(H)O tragen und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte ---O--- und/oder ---N(H)--- enthalten, wobei in den ---N(H)--- , ---NH_2 bzw. ---NH_3^+ ein oder mehrere H durch C₁-C₄-Alkylreste ersetzt sein können, und

25

a, b, c, d, e, f, g, h, i und j in den einzelnen Bausteinen gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 50 sind.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil von $A^1 + A^2$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (I) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, beträgt.
- 5 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass -L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1200, insbesondere von 300 bis 1000, oder für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2000 bis 10000, insbesondere von 2000 bis 5500, steht.
- 10 4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass -L für eine Polyisobutylenylgruppe steht, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweist.
- 15 5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass -L für eine Polyisobutylenylgruppe steht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus Isobutyleneneinheiten aufgebaut ist.
- 20 6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
einer der beiden Substituenten $-L^1$ und $-L^2 -O^-M^+$ und
der andere $-O-R$, $-N(H)R$ oder $-NR^1R^2$ ist und
R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_4 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest
steht, der
25 3 bis 10 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ und
 $-N(H)[CH_2-CH_2-O]_hH$ und gegebenenfalls
ein oder mehrere $-OH$, $-NH_2$ und/oder $-C(H)O$ trägt und/oder
ein oder mehrere $-O-$ und/oder $-N(H)-$ enthält,
30 wobei f und h in den einzelnen Substituenten gleich oder unterschiedlich und ganze
Zahlen von 1 bis 10 sind bzw.

 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für zwei lineare oder verzweigte gesättigte
Kohlenwasserstoffreste mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen stehen,
35 die zusammen insgesamt 3 bis 10 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe
 $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ und $-N(H)[CH_2-CH_2-O]_hH$ und gegebenenfalls
ein oder mehrere $-OH$, $-NH_2$ und/oder $-C(H)O$ tragen und/oder
ein oder mehrere $-O-$ und/oder $-N(H)-$ enthalten,

wobei f und h in den einzelnen Substituenten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 10 sind.

7. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass

5

einer der beiden Substituenten $-L^1$ und $-L^2-O^-M^+$ und der andere $-O-R$, oder $-N(H)R$ ist,

10

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_4-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht,

der 3 bis 10, insbesondere 3 bis 6, $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten und gegebenenfalls ein oder mehrere $-OH$ und/oder $-C(H)O$ trägt,

wobei f in den einzelnen $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten gleich oder unterschiedlich und eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

15

8. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass

20

$-L^1$ und $-L^2$ zusammen >N-R sind, und

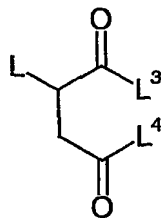
R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_4-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht,

der 3 bis 10, insbesondere 3 bis 6, $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten und gegebenenfalls ein oder mehrere $-OH$ und/oder $-C(H)O$ trägt,

25

wobei f in den einzelnen $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten gleich oder unterschiedlich und eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

9. Verbindung der allgemeinen Formel (II)

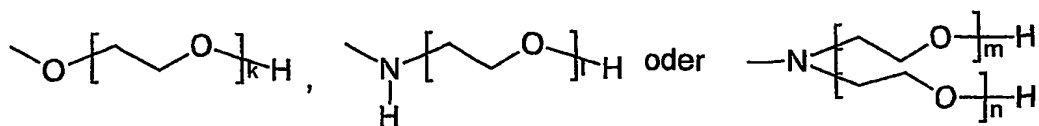


30

(II)

wobei $-L$ für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

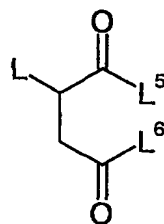
$-L^3$ und $-L^4$ unabhängig voneinander



5 sind, und

k , l und die Summe aus m und n in den einzelnen Einheiten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 4 bis 50 sind.

10 10. Verbindung der allgemeinen Formel (V)

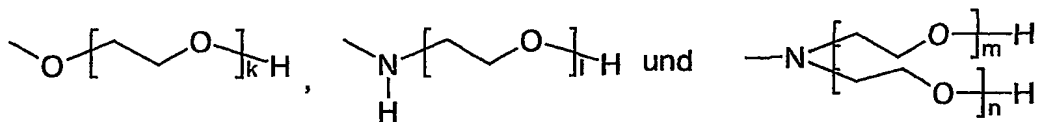


(V)

15 wobei $-L$ für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

$-L^5$ und $-L^6$ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-OM^+$,

20



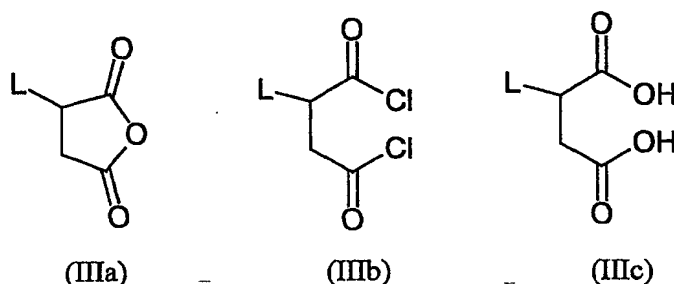
wobei einer der beiden Reste $-L^5$ und $-L^6 = -OM^+$ ist,

25 wobei M^+ für H^+ , ein Alkalimetallkation, 0,5 Erdalkalimetallkationen, weitere Metallkationen oder NH_4^+ steht und in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können, und

k, l und die Summe aus m und n in den einzelnen Einheiten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 4 bis 50 sind.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 enthaltend folgende Verfahrensschritte:

- a) Umsetzung von Polyisobutylen mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc),



- b) Umsetzung der durch Schritt a) erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc) mit einem polaren Reaktionspartner ausgewählt aus der Gruppe R^*OH , R^*NH_2 und R^1R^2NH und
- c) Umsetzung der durch Schritt b) erhaltenen Reaktionsprodukte mit Ethylenoxid, sowie
- d) gegebenenfalls Hydrolyse von vorhandenen $-COCl$ zu $-CO_2H$,
- e) gegebenenfalls Überführung von vorhandenen $-CO_2H$ und/oder $-COCl$ mit NH_3 , Aminen oder ((Erd)Alkali)Metallsalzen in die entsprechenden Salze,

wobei R^* für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_3 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest oder für einen cyclischen oder heterocyclischen C_4 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$ enthält und

gegebenenfalls ein oder mehrere $-NH_3^+$ und/oder $-C(H)O$ trägt und/oder ein oder mehrere $-O-$ enthält, und

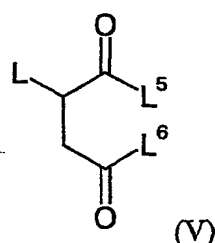
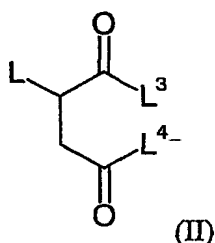
R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen gesättigten C_2 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest oder für einen verzweigten gesättigten C_3 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest

stoffrest stehen, wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste zusammen mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-\text{OH}$, $-\text{N}(\text{H})-$ und $-\text{NH}_2$ enthalten und gegebenenfalls ein oder mehrere $-\text{NH}_3^+$ und/oder $-\text{C}(\text{H})\text{O}$ tragen und/oder ein oder mehrere $-\text{O}-$ enthalten,

5

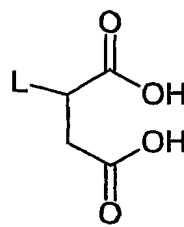
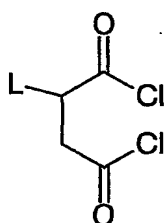
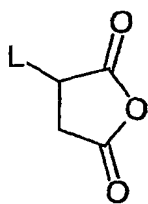
wobei in den $-\text{N}(\text{H})-$, $-\text{NH}_2$ und/oder $-\text{NH}_3^+$ zwar ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können, aber immer noch mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-\text{OH}$, $-\text{N}(\text{H})-$ und $-\text{NH}_2$ als solche vorliegen müssen.

- 10 12. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) gemäß Anspruch 9 bzw. Verbindungen der allgemeinen Formel (V) gemäß Anspruch 10 enthaltend folgende Verfahrensschritte:



15

- α) Umsetzung von Polyisobutylen mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc),



20

- β) gegebenenfalls Umsetzung der Verbindungen (IIIa) und (IIIc) mit Ammoniak, Ethanolamin oder Diethanolamin,

25

- γ) Umsetzung der durch die Schritte α) und β) erhaltenen Verbindungen mit Ethylenoxid, Oligo- oder Polyethylenglykol,

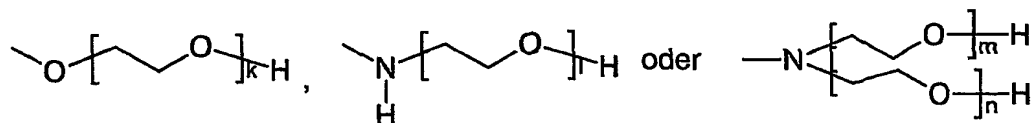
- δ) gegebenenfalls Hydrolyse von vorhandenen $-\text{COCl}$ zu $-\text{CO}_2\text{H}$,

30

- e) gegebenenfalls Überführung von vorhandenen $-\text{CO}_2\text{H}$ und/oder $-\text{COCl}$ mit NH_3 , Aminen oder ((Erd)Alkali)Metallsalzen in die entsprechenden Salze,

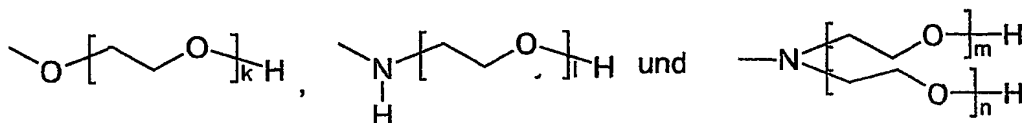
wobei $-\text{L}$ für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

$-\text{L}^3$ und $-\text{L}^4$ unabhängig voneinander



sind,

$-\text{L}^5$ und $-\text{L}^6$ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-\text{O}^-\text{M}^+$,



wobei einer der beiden Reste $-\text{L}^5$ und $-\text{L}^6 = -\text{O}^-\text{M}^+$ ist, und wobei M^+ für H^+ , ein Alkalimetallkation, 0,5 Erdalkalimetallkationen, weitere Metallkationen oder NH_4^+ steht und in NH_4^+ ein oder mehrere H durch C_1 - C_4 -Alkylreste ersetzt sein können, und

k , l und die Summe aus m und n in den einzelnen Einheiten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 4 bis 50 sind.

13. Öl-in-Wasser-Emulsion enthaltend 60 bis 95 Gew.-% Wasser, 3 bis 35 Gew.-% Öl, und 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) und/oder (V) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Emulgator.
14. Emulsion nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass neben einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) und/oder (V) ein oder mehrere weitere Emulgatoren, vorzugsweise Sorbitanmonooleat, C_{13} -Oxoalkoholethoxylate oder Alkylphenolethoxylate, und/oder ein oder mehrere Biozide vorhanden sind.

15. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweiligen Komponenten miteinander vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert werden, vorzugsweise in einer Mischdüse.
- 5 16. Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), (II) und/oder (V) nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Tensid, insbesondere in der Galvanochemie, als Schaumdämpfer und als Solubilisator für Öle in Wasch- und Reinigungsformulierungen sowie zur Solubilisierung von Duftstoffen und Pflegeölen für Kosmetikanwendungen, zur Hydrophobierung von Metalloberflächen, bei der Gerbung
10 bzw. Waschung und Entfettung von Leder sowie als Benetzungsmittel für Farben, Lacke und Klebstoffe auf wäßriger Basis.
17. Zubereitung zur Behandlung von Metalloberflächen umfassend
A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), (II) und/oder (V)
15 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10,
B) mindestens ein Lösungsmittel, welches in der Lage ist, die Komponente/n A) zu lösen, zu dispergieren, zu suspendieren oder zu emulgieren, sowie
C) gegebenenfalls weitere Komponenten.
- 20 18. Zubereitung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Lösungsmittel B) um Wasser handelt.
19. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberfläche mit einer Zubereitung nach Anspruch 17 oder 18 in
25 Kontakt bringt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, umfassend die folgenden Schritte:
V1) gegebenenfalls Reinigen der Metalloberfläche zur Entfernung von Schmutz, Fetten oder Ölen,
30 V2) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
V3) gegebenenfalls Pickling, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zubereitung,
V4) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
V5) Behandeln der Metalloberfläche mit der erfindungsgemäßen Zubereitung,
35 V6) gegebenenfalls Waschen mit Wasser, sowie
V7) gegebenenfalls Nachbehandeln, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zubereitung.

21. Verfahren zum Korrosionsschutz, dadurch gekennzeichnet, dass man eine metallische Oberfläche mit einer Zubereitung nach Anspruch 17 oder 18 beschichtet.
- 5 22. Metallische Oberfläche, umfassend mindestens eine Beschichtung mit mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, sowie gegebenenfalls weiteren Komponenten, erhältlich durch Beschichten mit einer Zubereitung nach Anspruch 17 oder 18, gefolgt vom Entfernen des Lösungsmittels.
- 10 23. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zum Behandeln von Metallen.

